

Experimentelles

6'-4PF₆: Eine Lösung von 0.105 g (0.107 mmol) **5'** in 20 mL CH₃CN wurde zu einer Lösung von 0.054 g (0.214 mmol) AgPF₆ in 2 mL CH₃CN gegeben. Nach 12 h wurde die Suspension 15 min bei 5000 *U* min⁻¹ zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde 24 h aufbewahrt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein gelbes Öl erhalten (weiteres AgCl wurde durch Filtration über Celite entfernt). Das Öl wurde mit \approx 3 mL CH₃CN extrahiert. Nach Zugabe von 50 mL Et₂O wurden 0.078 g Produkt erhalten (60 % bezogen auf **5'**). ¹H-NMR (500 MHz, [D₃]CH₃CN, 22 °C, TMS): δ = 5.71 (s, 20H; C₅H₅), 2.34 (q, 8H; CH₃CH₂), 1.77 (d, 48H; (CH₃)₂C₅), 1.17 (t, 12H; CH₃CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₃]CH₃CN, 22 °C, TMS; auf 30 % ¹³C angereicherte Probe): δ = 132.4 (s; CN). IR (KBr): ν = 2180 cm⁻¹ (C≡N); C,H,N-Analyse (zwei Chargen): ber. für C₇₆H₈₈Co₄F₂₄N₁₂P₄Rh₄: C 38.09, H 3.70, N 7.01; gef.: Charge A: C 37.61, H 3.74, N 6.51; Charge B: C 37.75, H 3.75, N 6.40.

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11368]

Stichwörter: Cobalt • Käfigverbindungen • Koordinationschemie • Rhodium

- [1] a) P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779; b) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, H. L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861, zit. Lit.
- [2] a) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249; b) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4777; c) E. C. Constable, *Nature* **1995**, *374*, 760; E. C. Constable, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1997**, 827; d) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1843; e) G. Rapenne, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10932.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] a) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4239; b) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *ibid.* **1997**, *36*, 923; c) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.
- [5] a) W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243; b) K. R. Dunbar, R. A. Heitz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283; c) H. Vahrenkamp, A. Geiss, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3643.
- [6] Die Chemie von Preußischblau ist altbekannt (aber immer noch aktuell, siehe Lit. [5]): a) *Miscellanea Berolinense ad incrementum scientiarium*, Berlin, **1710**, *1*, 377c; b) C. Brown, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1724**, *33*, 17; c) P. J. Macquer, *Mem. Math. Phys.* **1752**, *2*, 87. Aufgrund von Defekten hat Preußischblau eine recht komplizierte Struktur: F. Herne, P. Fischer, A. Luchi, W. Hägl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956.
- [7] Eine detaillierte Beschreibung der Synthese von [Cp^{*}M(CN)₃]⁻ (M = Ir, Rh) wird an anderer Stelle vorgestellt werden: S. E. Contakes, K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] J. A. Dineen, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 209.
- [9] a) [closo-3-[3-PPPh₃-3-(μ -CN)-3,1,2-Rh₂B₉H₁₁]₄]: W. C. Kalb, Z. Demidowicz, D. M. Speckman, C. Knobler, R. G. Teller, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4027; b) [[Cp^{*}₂Rh₂(μ -CH₂)₂]₂(μ -CN)]²⁺: J. Martinez, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 393; c) [[Cp₂Ti(μ -CN)]₂]: P. Schinnerling, U. Thewalt, *ibid.* **1992**, *431*, 41.
- [10] Diese (2M(CN)₂ + 2M')-Syntheseroute zu einer quadratischen Verbindung lässt den Schluß zu, daß eine (4M(CN)₃ + 4M')-Syntheseroute zu einem Kasten möglich ist; Umwandlungen dieser Art werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [11] Kristallstrukturanalyse^[13] von **3** (C₄₆H₆₀N₆Cl₂Rh₄): 0.18 \times 0.07 \times 0.05 mm; *T* = 175 K; λ = 0.71073 Å; tetragonal, *P42/c*; a = b = 16.8743(8) Å, c = 8.7257 Å; *Z* = 2; *V* = 2484.6(2) Å³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.577 g cm⁻³; μ = 1.449 mm⁻¹; 3036 Reflexe; GOF auf *F*² = 1.146; *R*₁ = 0.0570, *wR*₂ = 0.0968.
- [12] Kristallstrukturanalyse^[13] von **6'-4PF₆ · 6MeCN** (C₈₈H₁₀₆N₁₈-Co₄F₂₄P₄Rh₄): 0.28 \times 0.20 \times 0.06 mm; *T* = 175 K; λ = 0.71073 Å; mo-

noklin, *P2₁/c*: a = 15.177700(10), b = 49.7980(6), c = 16.1562(2) Å, β = 116.1830(10)°; *Z* = 4; *V* = 10957.7(2) Å³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.602 g cm⁻³; 32454 Reflexe (*R*_{int} = 0.1116), 5656 beobachtete (*I* > 2 σ (*I*)) Reflexe; GOF auf *F*² = 1.048; *R*₁ (beobachtete Daten) = 0.122, *wR*₂ = 0.2835. Die PF₆⁻-Gegenionen sind fehlgeordnet.

- [13] Datensammlung auf einem Siemens-CCD-Diffraktometer, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX suite). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101173“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Mehrzahlkoordination an Arene: die Koordination von sechs Rutheniumatomen an Naphthalin-1,8-diyl in [Ru₆(μ ₆-C₁₀H₆)(μ ₃-PPh)(CO)₁₄]^{**}

Antony J. Deeming* und Caroline M. Martin

Die Untersuchungen zum Einbau von Arenen in Clusterverbindungen werden durch die mögliche Verwendung dieser Verbindungen als Modelle für die Chemisorption an Metalloberflächen und durch den Wunsch, die Struktur und Reaktivität von Arenen zu modifizieren, stimuliert.^[1, 2] Die Reaktionen von Benzol mit Metallclustern wurden daher in den letzten Jahren umfassend erforscht.^[3] Die vorherrschenden Koordinationsarten sind η^6 -Koordination am einzelnen Metallatom, $\mu_3\eta^2\eta^2\eta^2$ -Koordination über eine dreieckige Clustersseite und Kombinationen dieser beiden Typen mit σ -M-C-Bindungen wie in Phenyl- und *ortho*-Phenylen(1,2-Didehydrobenzol)-Systemen. Einige dieser Bindungsarten ähneln der Chemisorption von Benzol an einer (111)-Metallooberfläche oder an Stufenversetzungen auf diesen Oberflächen.^[4] Es wurden jedoch nur relativ wenige Cluster beschrieben, die komplexere, polycyclische Arene wie Naphthalin oder Anthracen enthalten. Untersuchungen zu diesen Verbindungen werden oft durch die schwierige Einführung des polycyclischen Arens in die Koordinationssphäre des Clusters erschwert. Sie beschränkten sich daher bisher hauptsächlich auf mono- und dinucleare Verbindungen mit Wechselwirkungen durch σ -Bindungen wie in [Fe(C₁₀H₇)₄][LiOEt₂]^[5] oder häufiger durch π -Komplexierung über η^2 -, η^4 -, η^6 - oder bisallylische η^3 :- η^3 -Wechselwirkungen wie in den Verbindungen [Rh₂(C₅Me₅)₂(1,2- η^2 -3,4- η^2 -C₁₀H₈)(PMe₃)₂]^[6], [RhCp(η^4 -C₁₄H₁₀)]^[7], [Ru(η^4 -C₈H₁₂)(η^6 -C₁₀H₈)]^[8] und [Fe₂(CO)₆(μ η^3 :- η^3 -C₁₄H₁₀)].^[9] Eines unserer derzeitigen Zielle ist deshalb,

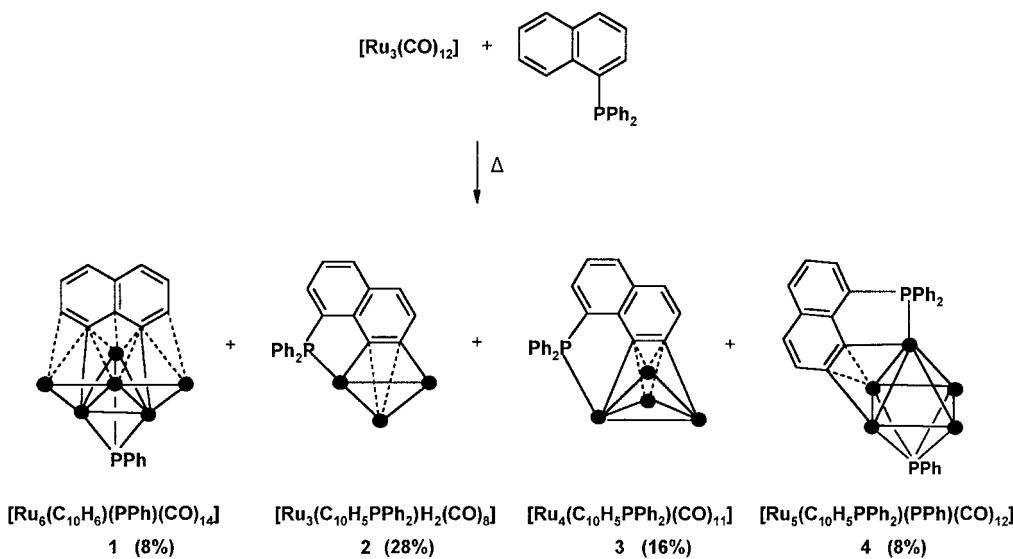
[*] Prof. A. J. Deeming

Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London, WC1H 0AJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-380-7463

E-mail: a.j.deeming@ucl.ac.uk

C. M. Martin
University Chemical Laboratory
Cambridge, CB21EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das EPSRC und den University of London Central Research Fund unterstützt.



Schema 1. Thermolyse von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und (1-Naphthyl)diphenylphosphan.

die Koordinationschemie von Naphthalin und Anthracen zu erweitern, indem σ - und π -M-C-Wechselwirkungen, wie sie in den oben genannten Molekülen vorliegen, kombiniert werden, um eine ausgedehnte Metallierung jeden Ringes des polycyclischen Arens zu ermöglichen.

Durch thermische Zersetzung tertärer Phosphane in Gegenwart einer Metallverbindung führten wir die polycyclischen Arene in die Cluster ein. So liefert die Thermolyse von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit (1-Naphthyl)diphenylphosphan mehrere Clusterderivate (**1–4**), die in den meisten Fällen die ursprüngliche P-C(Naphthyl)-Bindung enthalten (Schema 1). Die Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{Ru}_3(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)\text{H}_2(\text{CO})_8]$ **2**, $[\text{Ru}_4(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)(\text{CO})_{11}]$ **3** und $[\text{Ru}_5(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)(\text{PPh})(\text{CO})_{12}]$ **4** werden an anderer Stelle beschrieben.^[10] Hier stellen wir die Titelverbindung $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_{14}]$ **1** vor, die eine Naphthalin-1,8-diyli-Gruppe enthält. Diese wurde durch C-H-Spaltung an der 8-Position bei gleichzeitiger P-C(Naphthyl)-Bindungsaktivierung gebildet. Der Komplex **1** ist einzigartig, da die Naphthalin-1,8-diyli-Gruppe über fünf Kohlenstoffatome mit allen sechs Metallzentren des Clustergerüsts in ungewöhnlicher Weise wechselwirkt; neben zwei Ru-C- σ -Bindungen an den Positionen 1 und 8 sind auch zwei η^3 - und zwei η^2 -Wechselwirkungen vorhanden.

Verbindung **1** wurde zunächst durch ihre IR-, MS- und NMR-Spektren identifiziert;^[10] das Massenspektrum zeigt ein Molekülion bei m/z 1233 (häufigstes Isotopomer; berechnet: m/z 1233), und im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben einem den Phenylprotonen zuzuordnendem Multiplett ein gut aufgelöstes ABC-Muster, das auf eine symmetrische 1,8-disubstituierte Naphthalingruppe hinweist. Die Molekülstruktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt und ist in Abbildung 1 dargestellt.^[11]

Der Komplex **1** hat eine dreieckige „floßartige“ Clustergeometrie,^[12] in der fünf Rutheniumatome annähernd coplanar sind und das sechste, Ru(1), sich 2.367 Å außerhalb dieser Ebene befindet. Die Ru(1)Ru(2)Ru(3)-Dreieckseite, die asymmetrisch von einem Phosphanidenliganden überdacht ist, bildet daher mit der Ru₅-Ebene einem Diederwinkel von

105°. Die C₁₀-Ebene des Naphthalins steht im Winkel von 42.0 und 63.1° zur Ru₅-Ebene bzw. zur Ru₃-Ebene, wodurch eine Wechselwirkung mit allen sechs Metallatomen möglich ist. Es bestehen η^2 -Wechselwirkungen zwischen C(1n)-C(2n) und Ru(4) sowie zwischen C(8n)-C(9n) und Ru(6), während die C(1n)-C(10n)-C(9n)-Einheit η^3 -artig mit den beiden Metallatomen Ru(1) und Ru(5) wechselwirkt, und es sind zwei σ -Bindungen C(1n)-Ru(2) und C(9n)-Ru(3) vorhanden. Abbil-

dung 2 zeigt drei Ansichten der Ru₆C₁₀-Einheit. Vierzehn terminale Carbonylliganden vervollständigen die Koordinationssphäre des Clusters.

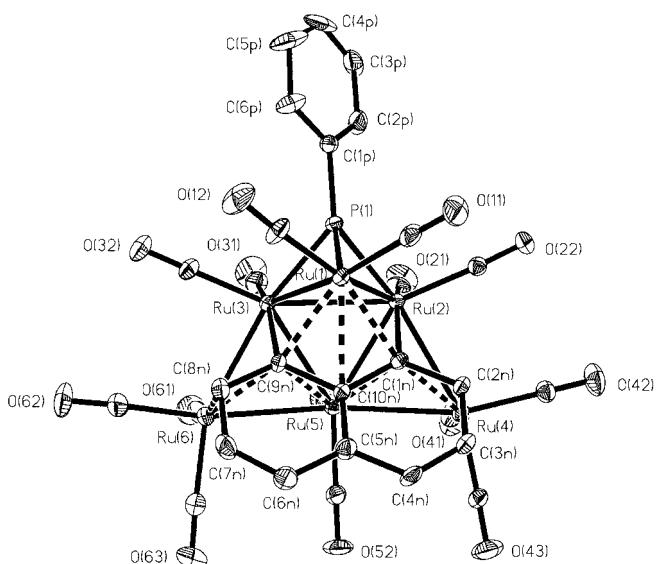


Abbildung 1. Struktur von $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_{14}]$ **1** im Kristall mit kristallographischer Numerierung; die C-Atome der CO-Gruppen haben die gleichen Nummern wie die entsprechenden O-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Diederwinkel [°]: Ru(1)-Ru(2) 2.835(1), Ru(1)-Ru(3) 2.815(1), Ru(2)-Ru(3) 2.807(1), Ru(2)-Ru(4) 2.808(1), Ru(2)-Ru(5) 2.702(1), Ru(3)-Ru(5) 2.701(1), Ru(3)-Ru(6) 2.799(1), Ru(4)-Ru(5) 2.772(1), Ru(5)-Ru(6) 2.783(1), Ru(1)-P(1) 2.221(2), Ru(2)-P(1) 2.253(2), Ru(3)-P(1) 2.271(2), Ru(1)-C(1n) 2.267(6), Ru(1)-C(9n) 2.274(7), Ru(1)-C(10n) 2.397(7), Ru(2)-C(1n) 2.154(7), Ru(3)-C(9n) 2.142(7), Ru(4)-C(1n) 2.486(6), Ru(4)-C(2n) 2.266(7), Ru(5)-C(1n) 2.465(7), Ru(5)-C(9n) 2.480(7), Ru(5)-C(10n) 2.310(7), Ru(6)-C(8n) 2.265(8), Ru(6)-C(9n) 2.461(9), C(1n)-C(2n) 1.440(9), C(1n)-C(10n) 1.440(10), C(2n)-C(3n) 1.425(10), C(3n)-C(4n) 1.338(12), C(4n)-C(5n) 1.424(11), C(5n)-C(6n) 1.421(13), C(5n)-C(10n) 1.454(10), C(6n)-C(7n) 1.345(14), C(7n)-C(8n) 1.431(12), C(8n)-C(9n) 1.439(11), C(9n)-C(10n) 1.470(10); Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)-Ru(3)-Ru(5)-Ru(6) 6.9, Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)-Ru(2)-Ru(4)-Ru(5) 7.3, Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) 105.1, Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)-P(1)-Ru(2)-Ru(3) 13.9, Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)-C₁₀(Naphth) 42.0, Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C₁₀(Naphth) 63.1.

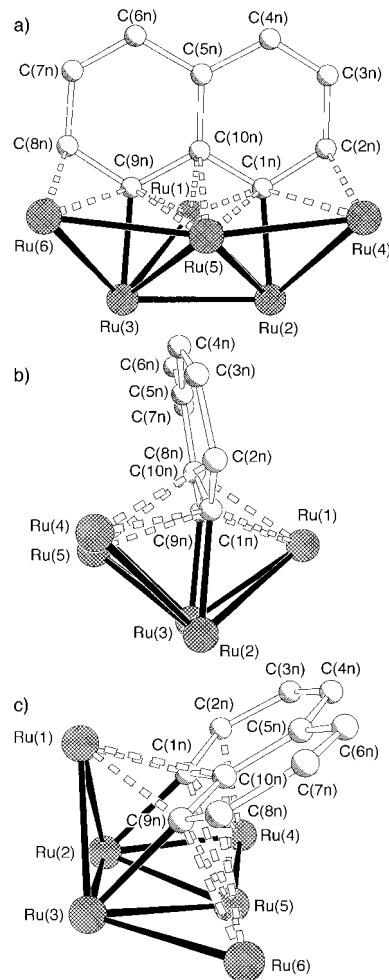


Abb. 2. Drei Projektionen der Ru_6C_{10} -Einheit im Cluster **1**. Sie zeigen die Ähnlichkeit zu einer Stufe auf einer (111)-Ru-Oberfläche (c), die zehn Ru-C-Bindungen (a) und die Anordnung des C_{10} -Liganden innerhalb der „Metallspalte“ (b).

Es wird angenommen, daß die Naphthalin-1,8-diyl-Gruppe in **1** acht Elektronen an das Clustergerüst abgibt: zwei über σ -Bindungen und sechs über ausgedehnte π -Wechselwirkungen. Die C-C-Bindungslängen innerhalb des organischen Ring- systems stimmen mit dieser Annahme überein und legen nahe, daß C(3n)-C(4n) und C(6n)-C(7n) ihren Doppelbindungscharakter behalten (mittlere Bindungslänge: 1.34(1) Å), während alle anderen C-C-Bindungen verlängert sind (Mittelwert: 1.44(1) Å). Diese acht Elektronen ergeben zusammen mit den Elektronen des PPh und der 14 CO-Liganden für den Cluster eine Gesamtvalenzelektronenzahl von 88. Diese ist um zwei Elektronen niedriger als die, die nach einfachen Elektronenzählregeln für einen elektronen- ausgeglichenen Cluster mit neun M-M-Bindungen erwartet wird.

Vom Naphthalin ist bekannt, daß es mit einzelnen Metallzentren Vierring-Metallacyclen bildet und dabei als 1,8-Diyl-Einheit koordiniert ist.^[13] In den Clustern $[\text{Ru}_4(\mu_4\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu_4\text{-AsC}_{10}\text{H}_7)(\text{CO})_{11}]$ und $[\text{Ru}_4(\mu_4\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\text{CO})_{12}]$ ist es dagegen als 1,2-Didehydronaphthalin-Einheit gebunden.^[14] So weit wir wissen ist der hier vorgestellte Cluster jedoch der erste Fall, in dem derart umfangreiche σ - und π -Wechselwirkungen zwi-

schen einem polycyclischen Aren und einem Übergangsmetallcluster beobachtet wurden. Dies zeigt erstens, wie es möglich ist, ein einfaches organisches Moleköl mit Metallatomen zu „beladen“ und damit die Möglichkeit, höhernukleare Cluster zu konstruieren, indem man polycyclische Arene als stabilen organischen Kern verwendet, um den dann eine äußere Schale von Metallatomen errichtet wird. Zweitens zeigt unser Beispiel, wie durch Mehrfachkoordination ein geometrisch offenes Clustergerüst stabilisiert werden kann. Mit zunehmendem Ausmaß der σ - und π -Bindung des Arens an das Metallzentrum sollte der Arencharakter zurückgehen. Vorstellbar ist auch eine Verbindung mit weiteren sechs Rutheniumatomen an der entgegengesetzten Kante des Arens, d. h. an den Kohlenstoffatomen C(3n) bis C(7n). Gemäß der Oberfläche-Cluster-Analogie könnte Komplex **1** einer Struktur ähneln, die sich ergibt, wenn Naphthalin über vielfache Wechselwirkungen an einer Stufenversetzung auf einer (111)-Metalloberfläche chemisorbiert ist.

Experimentelles

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.100 g, 0.157 mmol) und $\text{PPh}_2(1\text{-C}_{10}\text{H}_7)$ (0.50 g, 1.60 mmol) wurden in Octan (30 mL) 4 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Mischung dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 3/7) getrennt. Isoliert und charakterisiert wurden dabei $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)(\mu\text{-H}_2)(\text{CO})_8]$ **2** (gelb, 28%), $[\text{Ru}_4(\mu_4\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)(\text{CO})_{11}]$ **3** (purpur, 16%) und $[\text{Ru}_5(\mu_3\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{PPh}_2)(\mu_4\text{-PPh})(\text{CO})_{12}]$ **4** (orange/braun, 8%), von denen jedes eine Didehydronaphthalingruppe enthält, die durch doppelte Metallierung an den 7,8-Positionen des unsubstituierten Ringes gebildet wurde. Das zuletzt isolierte Produkt war die Titelverbindung $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_{14}]$ **1** (purpur/schwarz, 8%).

Eingegangen am 29. Juli 1997 [Z 10749]

Stichwörter: Arenkomplexe • Brückenliganden • Cluster • Naphthalin • Ruthenium

- [1] a) B. F. G. Johnson, M. Gallup, Y. V. Roberts, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 51; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Gallup, M. Martinelli, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *92*, 241.
- [2] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bruker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91.
- [3] Siehe z.B.: a) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1585; b) B. F. G. Johnson, C. M. Martin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2395; c) J. P. H. Charmont, H. A. A. Dickson, N. J. Grist, J. H. Keister, S. A. R. Knox, D. A. V. Morton, A. G. Orpen, J. M. Viñas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1393.
- [4] a) G. A. Somerjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1013; b) M. A. Hove, R. F. Lin, G. A. Somerjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2532.
- [5] T. A. Bazhenova, R. M. Labkovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 375.
- [6] R. M. Chin, L. Dong, S. B. Duckett, W. D. Jones, *Organometallics*, **1992**, *11*, 871.
- [7] J. Müller, P. Escarpa Gaede, C. Hirsch, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 329.
- [8] M. Crocker, M. Green, J. A. K. Howard, N. C. Norman, D. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2299.
- [9] M. J. Begley, S. G. Puntambekar, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1251.
- [10] Spektroskopische Daten von **1**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2077\text{ m}, 2053\text{ vs}, 2029\text{s}, 2018\text{s}, 2004\text{m}, 1974\text{ cm}^{-1}\text{w}$ ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): $\delta = 8.72$, (dd, $^3J = 8.28, 5.96\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}^{3n,7n}$), 7.94 (m, 2H, o-Ph), 7.63 (m, 3H, $\text{m-}, \text{p-Ph}$), 7.16 (d, $^3J = 8.30\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}^{4n,6n}$), 4.98 (d,

- $^3J = 5.92$ Hz, 2H, H^{2n,8n}); Positivionen-FAB-MS: ber.: 1233, gef.: 1233. Ausgewählte Daten weiterer Produkte: **2**: $\tilde{\nu} = 2081$ s, 2049 s, br, 2038 m, sh, 2005 s, br, 1990 cm⁻¹ m, sh (C=O). **3**: $\tilde{\nu} = 2080$ m, 2058 vs, 2037 s, sh, 2025 s, 2010 s, 1952 cm⁻¹ m, sh (C=O). **4**: $\tilde{\nu} = 2078$ s, 2054 vs, 2042 vs, 2011 m, br, 1890 cm⁻¹ w, br (C=O).
- [11] Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{C}_{10}\text{H}_6)(\mu_3\text{-PPPh})(\text{CO})_{14}]$ **1**: schwarze Kristalle aus Hexan, $\text{C}_{30}\text{H}_{11}\text{O}_{14}\text{PRu}_6$, 0.45 × 0.40 × 0.37 mm³, $M = 1232.80$ g mol⁻¹, orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 11.570(2)$, $b = 16.484(2)$, $c = 18.023(3)$ Å, $V = 3437.3(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 2.38$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo}) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 135.6$ cm⁻¹, $F(000) = 2328$. Nicolet-R3v/m-Diffraktometer, Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 4427 gemessene Reflexe, 4399 unabhäng (bezüglich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert und Absorptionskorrektur durch Ψ -Scans, max./min. Transmissionsfaktoren 0.966/0.765), $5 \leq 2\theta \leq 55^\circ$. 4120 Reflexe mit $I_o \geq 1.5\sigma(I_o)$ und 460 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop) wurden zur Verfeinerung verwendet, endgültige Werte $R = 0.0286$ und $wR = 0.0310$ mit $wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ und $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.000510 F_o^2]$. Die H-Atome wurden reitend auf den jeweils zugehörigen C-Atomen in berechneten Lagen (C-H 0.96 Å) einbezogen. Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese = 0.52 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100597“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Siehe z. B.: a) R. J. Goudsmit, J. G. Jeffrey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. S. C. McQueen, A. J. Sanders, J.-C. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 24; b) C. M. Hay, J. G. Jeffrey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, 87.
- [13] M. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1851.
- [14] W. R. Cullen, S. J. Rettig, T. C. Zheng, *Organometallics* **1995**, 14, 1466.

Verknüpfte Bis-Amidinate als unterstützende Liganden: Bildung eines ungewöhnlichen Titan-Aren-Komplexes in einer konzertierten Eliminierungs/σ-π-Umlagerungs-Reaktion**

John R. Hagadorn und John Arnold*

Die Entwicklung von Liganden, die in der Chemie organischer Übergangsmetallkomplexe unterstützende Funktionen ausüben, ist seit vielen Jahren von großem Interesse. Wir untersuchen in diesem Zusammenhang Amidinate, da sie unter präparativen Gesichtspunkten attraktive Eigenschaften aufweisen. Gut charakterisierte Titanderivate mit dem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Liganden^[1-3] wurden erstmals 1988 von Dehnicke et al.^[4] sowie Roesky et al.^[5] beschrieben. Seitdem haben viele Arbeitsgruppen die Reaktionen dieser Verbindungsklasse untersucht.^[6-8] Wir waren

[*] Prof. J. Arnold, J. R. Hagadorn
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-643-5482
E-mail: arnold@socrates.berkeley.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Donors of the Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert. Wir danken Prof. R. A. Andersen für hilfreiche Diskussionen.

daran interessiert, stabilere nichtsilylierte Amidinatliganden zu untersuchen,^[9] bei denen zwei Amidinatgruppen unter ähnlich eingeschränkten Verhältnissen wie bei Ansa-Cyclopentadienylen miteinander verknüpft sind. Weiterhin versuchten wir, chirale Zentren in die Moleküle einzuführen, um das Potential von Übergangsmetallamidinaten für enantioselektive Synthesen zu erforschen. Unser Hauptaugenmerk liegt dabei zunächst auf Cyclohexan-verknüpften Amidinaten. Hier beschreiben wir die Herstellung racemischer Titanderivate sowie einen η^6 -Toluolkomplex mit einem ungewöhnlich gewellten C₆-Ring,^[10] der Markierungsexperimenten zufolge durch eine intramolekulare σ-π-Umlagerungsreaktion eines postulierten Benzyl/Hydrid-Intermediats gebildet wird – ein unserer Meinung nach beispielloser Mechanismus für die Bildung von Übergangsmetall-Aren-Komplexen.^[11]

Cyclohexan-verknüpfte Amidinatliganden wurden in mäßigen Ausbeuten (ca. 40 %) aus der Umsetzung von Cyclohexan-verknüpften Diamiden mit PCl_5 und substituierten Anilinen erhalten.^[12] Die Reaktion von L^XH_2 mit $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ in Toluol lieferte die Dibenzyldeivate $[(\text{L}^X)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$, die in hohen Ausbeuten als rote Kristalle aus Et_2O erhalten wurden [Gl. (1)].



Der Dibenzylkomplex $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ reagiert mit H_2 (1.7 bar) über Nacht in C_6D_6 unter Freisetzung eines Äquivalents PhCH_3 und Bildung einer Verbindung, die ein komplexes NMR-Spektrum aufweist, das nicht mehr die zweifache Rotationssymmetrie des Ausgangsmoleküls erkennen ließ. Bei der im präparativen Maßstab durchgeführten Umsetzung in Toluol wurde eine Lösung erhalten, die nach Entfernen flüchtiger Komponenten einen öligen Feststoff lieferte. Durch Kristallisation aus Et_2O wurde das Produkt in guter Ausbeute in Form dunkelroter Prismen erhalten. Die IR-spektroskopische Untersuchung ließ keine Signale erkennen, die der $\tilde{\nu}_{\text{Ti}-\text{H}}$ -Absorption zugeordnet werden könnten, und die Verbindung reagierte innerhalb von 2 h auch nicht mit zwei Äquivalenten CHCl_3 in einer C_6D_6 -Lösung. Eine Röntgenstrukturanalyse^[13] (Abb. 1) ergab, daß es sich bei dem Produkt um den η^6 -Toluolkomplex $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$ handelt. Um der η^6 -Arenenheit Platz zu bieten, wird das Titanatom aus der N₄-Ebene herausgedrängt, so daß eine Klavierhocker-ähnliche Struktur gebildet wird. Die geometrischen Parameter (Abb. 2) legen einen signifikanten Beitrag einer hochreduzierten Cyclohexadienidion-Resonanzstruktur nahe, die dem diamagnetischen Komplex einen beträchtlichen Ti^{IV} -Charakter verleiht. Der Arenligand ist entsprechend gewellt.^[14] Die beiden durch die Atomgruppen C4-C5-C6-C7 und C7-C2-C3-C4 definierten Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 20.0°, was einen deutlichen sp³-Charakter für die Hybridisierung der C4- und C7-Atome bedeutet. Auch bei den Ti-C-Bindungen ist dieser Trend

